

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-204068

(43)Date of publication of application : 22.07.2004

(51)Int.Cl. C08L101/00
C08K 5/00
C08L 67/00

(21)Application number : 2002-375328 (71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 25.12.2002 (72)Inventor : TONAMI TSUNESUKE
TOKUMIZU MAKOTO
TAKAYAMA NOBUHISA

(54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION AND ITS MOLDED PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoplastic resin composition hardly causing discoloration or deterioration of properties at molding, and having good color and resistance to thermal decomposition; and to provide a molded product of the resin composition.

SOLUTION: The thermoplastic resin composition contains 0.005-2 pts. by mass of an alkyl radical scavenger, 0.005-2 pts. by mass of a phenolic antioxidant and 0.005-2 pts. by mass of a phosphorus compound based on 100 pts. by mass of a block copolymer containing a hard segment having $\geq 170^{\circ}$ C melting point. The molded product comprises the thermoplastic resin composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-204068

(P2004-204068A)

(43) 公開日 平成16年7月22日(2004.7.22)

(51) Int.Cl.⁷

C08L 101/00

C08K 5/00

C08L 67/00

F I

C08L 101/00

C08K 5/00

C08L 67/00

テーマコード (参考)

4J002

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2002-375328 (P2002-375328)
 (22) 出願日 平成14年12月25日 (2002.12.25)

(71) 出願人 000006035
 三菱レイヨン株式会社
 東京都港区港南一丁目6番41号
 (74) 代理人 100069497
 弁理士 吉沢 敬夫
 (74) 代理人 100098844
 弁理士 川上 宜男
 (72) 発明者 砺波 恒介
 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ
 ヨン株式会社中央技術研究所内
 (72) 発明者 徳水 眞
 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ
 ヨン株式会社中央技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物およびその成形体

(57) 【要約】

【課題】 成形時の着色や物性劣化がほとんどおこらず、良好な色調と耐熱分解性を有する熱可塑性樹脂組成物及びその成形体を開発する

【解決手段】 ハードセグメントの融点が170℃以上であるブロック共重合体100質量部に対してアルキルラジカル捕捉剤0.005～2質量部とフェノール系酸化防止剤0.005～2質量部、リン化合物0.005～2質量部を含有する熱可塑性樹脂組成物及びかかる熱可塑性樹脂組成物からなる成形物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ハードセグメントの融点が 170℃ 以上であるブロック共重合体 100 質量部に対してアルキルラジカル捕捉剤 0.005～2 質量部、フェノール系酸化防止剤 0.005～2 質量部およびリン化合物 0.005～2 質量部を含有することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

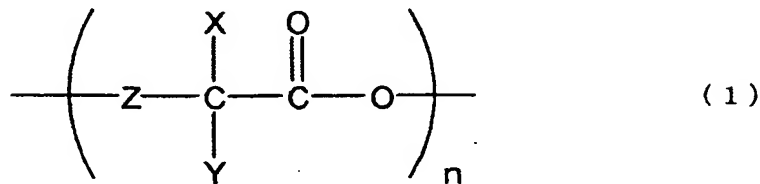
【請求項 2】

前記ハードセグメントを構成する単位 (A) がポリエステルからなる請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 3】

前記単位 (A) が下記式 (1) で示されるエステル構造を主成分とするものである請求項 2 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【化 1】



(式 (1) 中、X および Y はそれぞれ水素、アルキル基またはフェニル基を表し、Z は単結合、炭素数 1～6 のアルキレン基またはフェニレン基を表し、n は 5～5000 である。)

【請求項 4】

前記式 (1) 中の X および Y がメチル基であって、Z がメチレン基である請求項 3 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 5】

前記単位 (A) が多官能成分からなる単位 (B) を 0.05～2 モル % 含有して構成されたものである請求項 3 または請求項 4 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 6】

請求項 1～請求項 5 に記載のいずれかの熱可塑性樹脂組成物から形成されてなる成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐熱性、成形加工性に優れた熱可塑性樹脂組成物及びその成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】

熱可塑性エラストマーはゴム弾性を有する軟質材料であるところから、自動車部品、事務機器、家電部品、医療部品、シート、フィルム、雑貨用途等幅広い分野で採用されつつあり、今後さらに期待される材料である。熱可塑性エラストマーはハードセグメントとソフトセグメントからなるブロック共重合体であり、耐熱性の要求される用途にはハードセグメントの融点を上げて耐熱性を向上させたものが用いられている。しかし、ハードセグメントの融点を上げた熱可塑性エラストマーは、その成形をより高温で行わなければならないため成形中に熱による着色や分子量低下が起こる原因になる。

【0003】

一般に、熱可塑性樹脂からなる成形品には、その成形中に着色や分子量の低下を防止するためにフェノール系酸化防止剤が単独であるいはリン系加工安定剤と併用されて添加されている (例えば、特許文献 1 参照)。しかし、フェノール系酸化防止剤を単独に添加するだけでは着色や分子量低下を十分に防止することは出来ず、また、リン系加工安定剤を併用した場合には、樹脂あるいは成形品の種類によっては充分な着色防止あるいは変色防止

効果が得られるが、成形品の多品種化とともに、さらに優れた着色及び変色防止効果を有する添加剤の開発が求められている。

【 0 0 0 4 】

最近、樹脂組成物にアルキルラジカル捕捉剤を添加して着色や熱分解を防止する技術が提案されている（例えば、特許文献 2 参照）。しかし、このアルキルラジカル捕捉剤は、非晶性熱可塑性樹脂向けに限られ、特に光学フィルム用に向けられたものである。また、ポリアクリレート樹脂に、フェノール系化合物、リン系化合物及びラクトン系化合物を添加することによって、成形加工時の変色が防止され、かつ、優れた機械的特性を有するとされるポリアクリレート樹脂組成物が提案されている（例えば、特許文献 3 参照）。

【 0 0 0 5 】

【特許文献 1】

特公昭 5 6 - 3 2 3 3 9 号公報

【特許文献 2】

特開 2 0 0 2 - 1 2 1 3 9 9 号公報

【特許文献 3】

特開 2 0 0 2 - 2 6 5 7 6 6 号公報

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、成形時の着色や物性劣化がほとんどおこらず、良好な色調と耐熱分解性を有し、かつ、成形加工性がよい等、さらに特性の優れた熱可塑性樹脂組成物及びその成形体を開発することにある。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

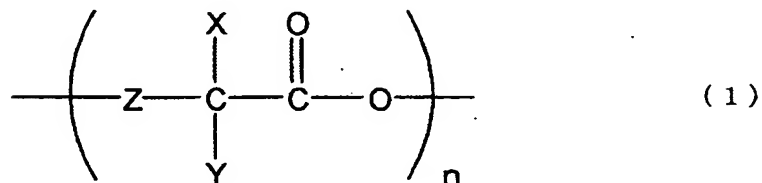
本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を進めた結果、特定のブロック共重合体にアルキルラジカル捕捉剤、フェノール系酸化防止剤およびリン化合物からなる 3 種の添加剤を併用することによって、上記特性に優れた熱可塑性樹脂組成物の開発に成功した。本発明はかかる知見に基づくものである。

【 0 0 0 8 】

すなわち、本発明は、ハードセグメントの融点が 1 7 0 ℃ 以上であるブロック共重合体 1 0 0 質量部に対してアルキルラジカル捕捉剤 0 . 0 0 5 ~ 2 質量部とフェノール系酸化防止剤 0 . 0 0 5 ~ 2 質量部及びリン化合物 0 . 0 0 5 ~ 2 質量部を含有する熱可塑性樹脂組成物、及びそれを用いた樹脂成形品に関する。

また、本発明は、特に優れた素材として、上記ブロック共重合体を構成する単位 (A) が、下記式 (1) で示されるポリエステル構造を主成分とするブロック共重合体からなる熱可塑性樹脂組成物に関する。

【化 2】



(式 (1) 中、X および Y はそれぞれ水素、アルキル基またはフェニル基を表し、Z は単結合、炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基またはフェニレン基を表し、n は 5 ~ 5 0 0 0 である。)

【 0 0 0 9 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳しく説明する。なお、文中の部はいずれも質量部を表す。

本発明のブロック共重合体とは、硬質相を形成するハードセグメント (樹脂分) を構成す

10

20

30

40

50

る単位(A)と、軟質相を形成するソフトセグメント(ゴム分)を構成する単位(B)とからなる共重合体であって、ハードセグメントの融点(示差走査熱量分析(DSC)で表れた吸熱ピークのピーク温度)が170℃以上のポリマーからなる共重合体である。

上記ハードセグメントを構成する単位(A)としては、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリヒドロキシビバリン酸等のポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート等が挙げられる。

【0010】

また、ソフトセグメントを構成する単位(B)としては、ポリブタジエンジオール、ポリイソプレンジオール、ポリクロロプレンジオール、ポリブタジエングリコールの水素化物等の水酸基含有ポリオレフィン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコールのエチレンオキシド付加物(例えばポリ(1,3-プロピレングリコール)、ポリ(1,2-プロピレングリコール))、ポリテトラメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール、ポリ(エチレングリコール-テトラメチレングリコール)共重合体、ポリ(エチレングリコール-プロピレングリコール)等のポリオキシアルキレングリコールからなる化合物、ポリジメチルシロキサン等が挙げられる。

【0011】

本発明に用いられるアルキルラジカル捕捉剤はポリマーが熱酸化され分子鎖が切断されたときに発生するアルキルラジカルを捕捉する性質を有する物質であり、例えば分子中にラクトン構造を有する化合物や分子中にアクリレート基及びフェノール性水酸基を有する化合物等が挙げられる。前者の例としては3-フェニルベンゾフラン-2-オン類が挙げられ、特に5,7-ジ-*t*-ブチル-3-(3,4-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オンが色調劣化防止性能に優れており好ましい。

【0012】

後者の例としては2-*t*-ブチル-6-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート(「スミライザーGM」：住友化学製)や2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ベンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-*t*-ベンチルフェニルアクリレート(「スミライザーGS」同)が挙げられる。これらのアルキルラジカル捕捉剤は単独で用いてもよいし2種類以上を併用して用いてもよい。

【0013】

本発明に用いられるフェノール系酸化防止剤は、パーオキシラジカルを捕捉して酸化を停止させる作用を有する物質で、特に制限はなく、例えば、ヒンダードフェノール系酸化防止剤あるいはセミヒンダードフェノール系酸化防止剤が挙げられる。具体例としては、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン(例えば、「イルガノックス1010」：チバスペシャルティケミカルズ社製)、*n*-オクタデシル-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(例えば、「イルガノックス1076」：同)、1,3,5-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6-(1H,3H,5H)-トリオン(例えば、「イルガノックス3114」：同)、あるいは3,9-ビス{2-[3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]}-1,1-ジメチルエチル}-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン(例えば、「アデカスタブAO-80」：旭電化製)等が挙げられる。これらのフェノール系酸化防止剤は、単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

【0014】

また、リン化合物としては、ホスファイト系酸化防止剤やホスフォナイト系酸化防止剤等が挙げられる。その具体例としては、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト(例えば、「イルガフォス168」：チバスペシャルティケミカルズ(株)製、あるいは「アデカスタブ2112」：旭電化製)、ビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト(例えば、「イルガフォス126」：同、あるいは

は「アデカスタブPEP-24」：同）、ビス（2，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト（例えば、「アデカスタブPEP-36」：旭電化製）、テトラキス（2，4-tert-ブチルフェニル）〔1，1-ビフェニル〕-4，4'-ジイルビスホスフォナイト（例えば、「イルガフォスP-E PQ」：チバスペシャルティケミカルズ（株）製）、ビス〔2，4-ビス（1，1-ジメチルエチル）-6-メチルフェニル〕エチルエステル亜リン酸（例えば、「イルガフォス38」：同）等が挙げられる。これらのリン化合物は、単独で用いてもよいし、また2種類以上を併用してもよい。

【0015】

上記アルキルラジカル捕捉剤、フェノール系酸化防止剤及びリン化合物の添加割合は、ブロック共重合体100質量部に対しそれぞれ0.005～2質量部が必要であり、アルキルラジカル捕捉剤及びフェノール系酸化防止剤は好ましくは0.08～1質量部であり、より好ましくは0.1～0.8質量部である。また、リン化合物は、好ましくは0.01～1質量部、より好ましくは0.02～0.8質量部である。添加割合が0.005質量部未満では、酸化防止性能が充分でなく、他方、2質量部以上になると添加剤自体が着色の原因となり色調が劣化するようになる場合がある。

【0016】

リン化合物は熱可塑性樹脂の重合後に添加する必要がある。重合中にリン化合物を添加すると重合触媒を失活させてしまい、所望の分子量を有する重合体を得られない。フェノール系酸化防止剤及びアルキルラジカル捕捉剤は重合中の着色抑制に効果があるため重合前に添加しておくことが望ましい。ただし、過度に用いた場合には重合反応を阻害するおそれがあるため、重合中の着色を抑制する必要量以外は重合終了以降に添加するのが望ましい。

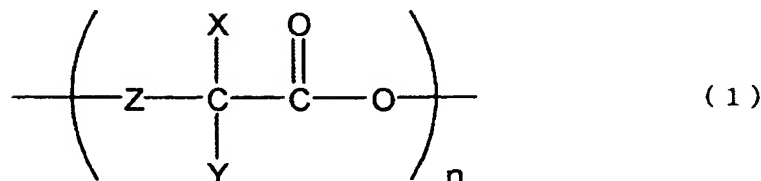
【0017】

なお、本発明の熱可塑性樹脂組成物には、必須成分であるアルキルラジカル捕捉剤、フェノール系酸化防止剤、及びリン化合物以外に、その効果を阻害しない範囲で必要に応じて、ヒンダードアミン系光安定剤、イオウ系酸化防止剤、滑剤、アンチブロッキング剤、スリップ剤、離型剤、帯電防止剤、難燃剤、着色剤、光安定剤あるいは紫外線吸収剤等の公知の添加剤を1種もしくは2種以上を添加しても差し支えない。

【0018】

本発明において用いるブロック共重合体は、ハードセグメントを構成する単位（A）として、下記式（1）で示されるエステル構造を主成分とした場合、耐熱性、成形性、機械特性のバランスに優れた熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。

【化3】



上記式（1）中、XおよびYはそれぞれ水素、アルキル基、フェニル基のいずれかを示す。XとYは同じでも異なってもよいが、ポリエステル共重合体の耐熱性が優れることから同じ置換基であることが好ましい。また、nは5～5000である。nが5未満ではポリエステル共重合体の耐熱性が不十分となり、一方、5000を超えるとポリエステル共重合体の流動性が低下し、成形性が悪くなる。より好ましくは10～2000である。

【0019】

また、Zは単結合、炭素数1～6のアルキレン基、またはフェニレン基のいずれかを示す。Zとしては炭素数1～6のアルキレン基またはフェニレン基である化合物がポリエステル共重合体をつくる際、反応が容易であるため好ましい。アルキレン基は炭素数が6を超

えると耐熱性が劣る傾向がある。なお、炭素数 1 ～ 6 のアルキレン基は分岐構造を形成していてもよい。

【 0 0 2 0 】

上記式 (1) の具体例としては、X および Y がメチル基で、Z がメチレン基であるヒドロキシビバリン酸単位、X が水素、Y がメチル基で、Z がメチレン基であるヒドロキシイソ酪酸単位、X および Y が水素で、Z が単結合であるグリコール酸単位、X および Y が水素で、Z がメチレン基であるプロパン酸単位、X および Y が水素で、Z がジメチレン基である酪酸単位、X および Y が水素で、Z がトリメチレン基である吉草酸単位、X および Y が水素で、Z がテトラメチレン基であるカプロン酸単位、X が水素、Y がメチル基で、Z が単結合である乳酸単位、X が水素、Y がフェニル基で、Z が単結合であるマンデル酸単位、X が水素、Y がフェニル基で、Z がメチレン基であるトロパ酸単位、あるいは X および Y がフェニル基で、Z が単結合であるベンジル酸単位等を挙げることができる。これらの中でも合成の容易さからヒドロキシビバリン酸単位が好ましい。

10

【 0 0 2 1 】

ポリビバロラクトンは、ヒドロキシビバリン酸またはそのエステルもしくはビバロラクトンを重合させて得ることができる。また、工業的に製造され、容易に入手することができるヒドロキシビバリン酸またはそのエステルの重合体を構成単位 (A) とするのもよい。また、式 (1) で示される単位はポリエステル共重合体の融点を著しく低下させない範囲で 1 種類の化合物から構成されても、複数の化合物から構成されてもよい。例えば、ヒドロキシビバリン酸またはそのエステルのみから構成されても、これらと式 (1) の単位を形成可能なその他の化合物とを組み合わせ用いてもよい。

20

【 0 0 2 2 】

また、単位 (A) は上記式 (1) で示される単位を主成分とするが、ポリエステル共重合体の融点を著しく低下させない範囲でその他の共重合成分を含んでもよい。例えば、ポリエステルブロック共重合体を製造する際に、仕込み組成中におけるヒドロキシ基量とカルボキシ基量とを合わせると、目的のポリエステルブロック共重合体の分子量を大きくすることができる。

【 0 0 2 3 】

その他の共重合成分としては、ジカルボン酸、ジオール化合物、ヒドロキシカルボン酸およびこれらのエステル化物等が挙げられる。具体例を以下に示す。

30

ジカルボン酸の例としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ピフェニルジカルボン酸、5-スルホイソフタル酸ナトリウムおよびこれらの低級アルキルエステル、アリールエステル、炭酸エステル、酸ハロゲン化物が好ましく用いられる。

【 0 0 2 4 】

ジオール化合物の例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、シクロヘキサン 1, 2-ジオール、シクロヘキサン 1, 3-ジオール、シクロヘキサン 1, 4-ジオール、シクロヘキサン 1, 4-ジメタノール、ヒドロキノン、4, 4-ジフェノール等が挙げられる。

40

【 0 0 2 5 】

また、ヒドロキシカルボン酸の例としては、ヒドロキシ安息香酸及びこれらの低級アルキルエステル、アリールエステル、炭酸エステル、酸ハロゲン化物が好ましく用いられる。これら共重合成分は、単独で使用されても、二種以上が併用されてもよい。これら共重合成分が使用される場合は、通常、ハードセグメントを構成する成分中 20 質量 % 以下の範囲で使用される。

【 0 0 2 6 】

50

本発明に用いられるブロック共重合体は、アニオン重合、カチオン重合、ラジカル重合等の付加重合や熔融重縮合、界面重縮合、溶液重縮合等公知の重合方法により製造される。例えばポリエステルがハードセグメントを構成する単位 (A) となる場合、工業的な見地からは耐熱性のすぐれた重合体が安価に得られる点で熔融重縮合法が好ましい。この重縮合法の場合、ポリエステル共重合体を構成する原料を窒素を導入した反応釜にすべて一括して仕込み、160～240℃程度の温度でエステル交換を行い、その後240℃、0.13kPa以下等の条件下で重縮合を行う方法、あるいは、エステル、ラクトン等を重合してハードセグメントを構成するポリマーを初めに製造し、その後、このポリマーとソフトセグメントを構成する化合物とを重縮合する方法でもよい。このような反応後、得られたポリマーを水中に吐出せしめてペレタイズすることにより目的のポリエステル共重合体 10

【0027】

また、ハードセグメントを構成するポリマーとソフトセグメントを構成する化合物とを押出機中で反応させて、目的物を製造する方法でもよい。

なお、ポリエステル共重合体を製造する際、仕込み組成中におけるヒドロキシル基の量とカルボキシル基の量とを合わせると、ポリエステル共重合体の分子量を大きくすることができる。ヒドロキシル基の量とカルボキシル基の量とを合わせるためには、ジカルボン酸、ジオール等を使用する。これらの具体例としては、前述のジカルボン酸、ジオール等を例示できる。

【0028】

また、重合時には通常以下に挙げる重合触媒が用いられる。エステル交換反応および重縮合に用いられる好適な触媒としてはチタン触媒が挙げられ、特にテトラブチルチタネート、テトラメチルチタネート等のテトラアルキルチタネート、シュウ酸チタンカリ等のシュウ酸金属等が好ましい。また、その他の触媒としては、ジブチルスズオキサライド、ジブチルスズジラウリレート等のスズ化合物、さらには、アンチモン、ゲルマニウム、マンガン、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ナトリウム、コバルト、アルミニウム、ガリウム、鉄、亜鉛、ホウ素から選ばれる元素の酢酸塩等の脂肪酸塩、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、アセチルアセトナート塩、塩化物等のハロゲン化合物、酸化物等が挙げられる。これらの触媒は、1種または2種以上組み合わせて用いることができる。

【0029】

また触媒の使用割合は、得られるポリエステル共重合体の重量に対して、触媒中の金属の重量として、通常0.1～1000ppm、好ましくは1～500ppmの範囲である。そして触媒の供給方法は、原料投入の段階において供給することもできるし、エステル交換反応工程に供給することもできる。

【0030】

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、重合時間の短縮、あるいは流動性と引張特性とのバランス調整等のために公知の多官能成分を配合してもよい。この多官能成分としては、トリメチロールプロパン、ペンタエリストール、ピロメリット酸とその無水物、トリメリット酸とその無水物、スルホイソフタル酸ジメチルナトリウムのほか、2官能以上のエポキシ基、オキサゾリン基、カルボジイミド基等を含む化合物が例示される。

【0031】

本発明に用いられる共重合体中におけるソフトセグメントを構成する単位 (B) の重量割合は、30～90質量%の範囲が好ましく、さらに好ましくは30～85質量%であり、より好ましくは50～80質量%である。単位 (B) が90質量%を超えるとポリエステル共重合体の耐熱性が不十分となる場合があり、一方30質量%未満では、ポリエステル共重合体の反発弾性や柔軟性が低下する場合がある。

【0032】

本発明の熱可塑性樹脂組成物はJIS-K-7105に記載の黄色度指数 (以下、YIと略記する。) が30以下であることが好ましい。より好ましくはYIが20以下、さらに好ましくは10以下である。黄変度 (ΔYI) は10以下が好ましく、より好ましくは3 50

以下、さらに好ましくは 1 以下である。

【 0 0 3 3 】

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、耐熱性と柔軟性のバランスをさらに高めるために、結晶核剤、有機または無機の補強用繊維、有機または無機の粉体等を含有させてもよい。これらを均一に混合するために、公知の種々の方法を用いることができる。例えば、ダブルコーンブレンダー、リボンブレンダー等で混合する方法、また、このような方法で混合した樹脂を一軸押出機、二軸押出機、ペント式押出機等により熔融混練し造粒する方法等を採用することができる。また、このポリエステル共重合体を成形品とした後、さらにアニール処理を行ってポリエステル成分の結晶化を促進させ熱安定性を高めてもよい。

【 0 0 3 4 】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、射出成形、押出成形あるいはブロー成形等、公知の熔融成形により目的に応じた形状の製品に成形することができる。その成形品は、耐熱性、柔軟性、耐薬品性に優れるため、従来、軟質塩化ビニル樹脂、スチレン-ブタジエンスチレン系ブロック共重合体およびその水添物、脂肪族ポリエステル共重合体、ポリオレフィンエラストマー等が用いられていた用途、すなわちシート、フィルム、雑貨、自動車部品等に用いられる。また、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、ポリ塩化ビニル等の樹脂にブレンドすることによって、これらの樹脂の柔軟性、耐衝撃性、耐薬品性、撓動性等特性の改善に用いられる。

【 0 0 3 5 】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいてより詳細に説明する。なお、「部」は「質量部」を意味する。

実施例及び比較例における物性値は以下の方法によって測定した。

【 0 0 3 6 】

1) Y I

J I S - K 7 1 0 5 に準拠し、3 mm 厚、5 0 mm × 5 0 mm の平板サンプルを 2 3 °C に於いて色差計アナライザー（日立製作所（株）製 3 0 7 型）を用いて測定した。

2) 黄変度

初期の黄色度指数及び成形品の黄色度指数から黄変度（ $\Delta Y I$ ）を求めた。

$\Delta Y I = \text{成形品の } Y I - \text{初期 } Y I$

【 0 0 3 7 】

3) 耐熱分解性

ダイスから出る熔融ポリマーの粘度を以って耐熱分解性を評価した。

粘度が著しく低くなった場合を×、それ以外を○とした。

【 0 0 3 8 】

なお、商品番号で示した物質は、以下の化合物を表す。

▲ 1 ▼ イルガノックス（登録商標、以下同。）1 0 1 0 : ペンタエリスリトールテトラキス [3 - (3 , 5 - ジー t - プチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]

▲ 2 ▼ H P - 1 3 6 : 5 , 7 - ジー t - プチル - 3 - (3 , 4 - ジメチルフェニル) - 3 H - ベンゾフラン - 2 - オン

▲ 3 ▼ イルガフォス（登録商標、以下同。）1 6 8 : トリス (2 , 4 - ジー t e r t - プチルフェニル) ホスファイト

▲ 4 ▼ チヌビン（登録商標、以下同。）2 3 4 : 2 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4 , 6 - ビス (1 - メチル - 1 - フェニルエチル) フェノール

▲ 5 ▼ イルガノックス H P 2 2 1 5 / F F : H P - 1 3 6 / イルガノックス 1 0 1 0 / イルガフォス 1 6 8 の 1 5 / 2 8 / 5 7 (質量比) 混合物

(以上、チバススペシャルティケミカルズ (株) 製)

▲ 6 ▼ サノール（登録商標、以下同。）L S - 7 7 0 : ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) セバケート (三共 (株) 製)

10

20

30

40

50

【0039】

実施例1：

ヒドロキシビバリン酸メチル1980部、ポリテトラメチレングリコール（数平均分子量2000、「PTG-2000」：保土谷化学工業（株）製）1125部、アジピン酸ジメチル67部、トリメリット酸無水物22.9部、酸化防止剤としてイルガノックス1010及びHP-136の1：1混合物10.9部、触媒としてチタンテトラブトキサイド1.357部を窒素を導入した反応釜に仕込み、160℃から240℃で8時間メタノールを除去しながら反応を進めた。

次いで、240℃で1時間かけて系内を0.13kPa以下に減圧し、さらに7時間減圧を保ち重縮合を行った。生成したポリマーを窒素加圧下で水中に吐出し、それをペレタイズして1725部のブロック共重合体を得た。

得られたブロック共重合体を0.3kPa、120℃で5時間真空乾燥したのち、イルガノックスHP2215／FFを1.725部、サノールLS-770を3.45部、チヌビン234を5.175部添加しバレル温度160～180℃で2軸押出機によりブレンドしてペレタイズしペレットを得た。最終的にペレット形状で得られたポリマー100部にはアルキルラジカル捕捉剤が0.35部、フェノール系酸化防止剤が0.33部、リン化合物が0.06部含有されていた。180℃で射出成形を行い所定厚さの試験片を作製し、評価した。このときのYIを成形後YIとした。

また、別途作製したブロック共重合体をそのまま使用して180℃で射出成形を行い所定厚さの試験片を作製し、評価した。このときのYIを初期YIとした。初期YI＝8であった。

【0040】

比較例1：

イルガノックスHP2215／FFを用いなかった以外は実施例1と同様にして試験片を作製、成形、評価した。

【0041】

比較例2：

イルガノックスHP2215／FFの代わりにイルガノックスHP-136とイルガノックス1010の1／1（質量比）混合物を1.725部用いた以外は実施例1と同様にして試験片を作製、成形、評価した。

【0042】

比較例3：

イルガノックスHP2215／FFの代わりにイルガフォス168を単独で1.725部用いた以外は実施例1と同様にして試験片を作製、成形、評価した。

以上、実施例及び比較例の評価結果を纏めて表1に示す。

【0043】

【表1】

	YI	黄変度	耐熱分解性
実施例1	10	2	○
比較例1	43	35	×
比較例2	25	17	○
比較例3	33	25	×

表1から明らかなように、本発明の3種の添加剤を含有する熱可塑性樹脂組成物から成形された成形品は、これらの添加剤の一部を欠く比較例の樹脂組成物に比較して、成形時の着色がほとんどなく、耐熱分解性においても優れていることが認められた。

【0044】

【発明の効果】

以上、本発明の熱可塑性樹脂組成物およびその成形品は、成形時の熱による着色や物性劣

化がほとんどおこらず、耐熱性に優れるとともに、柔軟性、耐薬品性等の特性も備えている。したがって、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、自動車部品、事務機器、家電部品、医療部品、シート、フィルム、雑貨用等各種分野の樹脂成形品用として、また、エラストマー製品の樹脂改質剤・相溶化剤等としても利用することができる工業用樹脂として極めて有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 高山 暢久

広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内

Fターム(参考) 4J002 CF071 CF081 CF091 CF101 CF111 CF181 CG001 CK021 CL001 EH076

EJ017 EJ027 EL076 EL127 EU187 EW068 FD077 FD078 FD206 GB01

GN00 GQ00